

Production of Trioxane

Publication number: DE1543340

Publication date: 1969-09-25

Inventor: HERMANN BUCHERT DR; HEINRICH SPERBER DR;
HELMUT HEEL DR; CHRISTOF PALM DR; HELMUT
KLINGENSPOR DR

Applicant: BASF AG

Classification:

- international: **C07D323/06; C07D323/00;**

- european: C07D323/06B

Application number: DE19661543340 19660330

Priority number(s): DE1966B086431 19660330

Also published as:



NL6704489 (A)

GB1172557 (A)

FR1515733 (A)

BE696325 (A)

Report a data error here

Abstract not available for DE1543340

Abstract of corresponding document: **GB1172557**

1,172,557. Trioxane. BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK A.G. 29 March, 1967 [30 March, 1966], No. 14266/67. Heading C2C. Trioxane is prepared by heating an aqueous formaldehyde solution in the presence of an acid catalyst, simultaneously distilling off the trioxane-containing product vapour from the reactor and subsequently fractionally distilling the product in a column, a concentration of 2-25% by weight of a mineral acid (or a catalytically equivalent concentration of a different acid catalyst) being maintained in the reaction mixture, the mean residence time of the aqueous formaldehyde in the reactor being from 2 mins. to 2 hours, and the product vapour being introduced into the middle section of a column having at least 5 theoretical trays. A trioxane-rich mixture is withdrawn from the upper part of the column and a mixture of water and formaldehyde from the lower part. The mixture of formaldehyde and water may be recycled to the reactor either direct or after being concentrated. Preferred acid catalysts are sulphuric acid, perchloric acid, toluenesulphonic acid and phosphoric acid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 D 323-06

⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

151

DT 15 43 340 B2

⑪

Auslegeschrift 15 43 340

⑫

Aktenzeichen:

P 15 43 340.6-42

⑬

Anmeldetag:

30. 3. 66

⑭

Offenlegungstag:

25. 9. 69

⑮

Bekanntmachungstag: 7. 5. 75

⑯

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

㉓

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Trioxan

㉔

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

㉕

Erfinder:

Buchert, Hermann, Dr.; Sperber, Heinrich, Dr.; 6700 Ludwigshafen;
 Heel, Helmut, Dr., 6730 Neustadt; Palm, Christof, Dr., 6800 Mannheim;
 Klingenspor, Helmut, Dr., 6710 Frankenthal

㉖

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-AS 11 35 491

OE 2 44 963

GB 10 12 372

GB 10 20 812

US 32 01 419

Kirk-Othmer, Encyclopediea of chemical
 technology, Bd. 6, 1951, S. 869

DT 15 43 340 B2

15 43 340

1

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Trioxan durch Erhitzen von wäßrigen Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren, wobei die Säurekonzentration im Synthesegemisch 2 bis 25 Gewichtsprozent an Mineralsäure oder einer diesem Säuregehalt entsprechenden Menge eines sauren Ionenaustauschers entspricht, gleichzeitige destillative Entfernung des trioxanhaltigen Synthesedampfes aus dem Reaktor und anschließende fraktionierte Destillation des Synthesedampfes in einer Kolonne, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehydlösung im Reaktor 10 Minuten bis 2 Stunden beträgt und die Synthesedämpfe in dem mittleren Teil einer Kolonne von mindestens 5 theoretischen Böden eingeführt werden, in deren oberem Teil man ein trioxanreiches Gemisch und in deren unterem Teil man ein Formaldehyd-Wasser-Gemisch abzieht.

2

2

stellung von Trioxan bekannt, bei denen von speziellen Maßnahmen, nämlich der Anwesenheit von Emulgatoren im Reaktionsgemisch oder einer speziellen Extraktionsstufe Gebrauch gemacht wird und die gute Ausbeuten ergeben.

Den vorbekannten Verfahren haftet jedoch der Nachteil an, daß diese hinsichtlich der Raum-Zeit-Ausbeute an Trioxan nicht voll befriedigen und mit einem unerwünscht hohen Anteil an Nebenreaktionen zu rechnen ist.

Es wurde nun gefunden, daß man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die mehrfache Raum-Zeit-Ausbeute an Trioxan bei der Trioxansynthese erhält als bei den bekannten Verfahren und eine Steigerung der Destillationsgeschwindigkeit im Reaktor möglich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Trioxan durch Erhitzen von wäßrigen Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren, wobei die Säurekonzentration im Synthesegemisch 2 bis 25 Gewichtsprozent an Mineralsäure oder einer diesem Säuregehalt entsprechenden Menge eines sauren Ionenaustauschers entspricht, gleichzeitige destillative Entfernung des trioxanhaltigen Synthesedampfes aus dem Reaktor und anschließende fraktionierte Destillation des Synthesedampfes in einer Kolonne ist, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehydlösung im Reaktor 10 Minuten bis 2 Stunden beträgt und die Synthesedämpfe in dem mittleren Teil einer Kolonne von mindestens 5 theoretischen Böden eingeführt werden, in deren oberem Teil man ein trioxanreiches Gemisch und in deren unterem Teil man ein Formaldehyd-Wasser-Gemisch abzieht.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielbaren Raum-Zeit-Ausbeuten von etwa 500 bis 1000 g Trioxan/kg Formaldehyd pro Stunde sind besonders überraschend, da die erfindungsgemäßen Verfahrensmaßnahmen durch den Stand der Technik keineswegs nahegelegt sind. So ist in der bisherigen Literatur die Bildung von Trioxan aus Formaldehyd im allgemeinen als relativ langsam bezeichnet worden. Das erfindungsgemäße Verfahren setzt dagegen voraus, daß diese Bildung sehr rasch erfolgt. In der bekannten Literatur wurde ein Zusatz einer erhöhten Menge an Säure zum Synthesegemisch als nachteilig angesehen, und in der deutschen Patentschrift 11 35 491 (Spalte 1) wird ausgeführt, daß eine Erhöhung der Menge an Mineralsäure eine verstärkte Bildung von Nebenreaktionen und Herabsetzung der Trioxanausbeute mit sich bringt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hat sich dagegen der Zusatz einer größeren Menge an Säure als vorteilhaft erwiesen, wobei jedoch eine Erhöhung der Säuremenge eine Verkürzung der mittleren Verweilzeit der Formaldehydlösung im Reaktor mit sich bringen sollte, wenn sehr hohe Ausbeuten erwünscht sind. So haben sich beispielsweise bei Schwefelsäurekonzentrationen von 6 bis 12 Gewichtsprozent mittlere Verweilzeiten von 10 bis 20 Minuten im Reaktor als vorteilhaft erwiesen, um Reaktionsprodukte mit einem geringen Gehalt an Nebenprodukt, wie Methylformiat, und gleichzeitig günstige Raum-Zeit-Ausbeuten von etwa 500 bis 1000 g Trioxan/kg Formaldehyd pro Stunde zu erhalten. Außerdem war die Möglichkeit einer schnellen Destillation des Trioxan-Wasser-Formaldehyd-Gemisches nicht voraussehbar, da angenommen werden mußte, daß wegen zu starker Nebenreaktionen (Bildung von Paraformaldehyd, Ameisensäure, Methylformiat, Me-

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan mit einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute.

Die Herstellung von Trioxan durch Trimerisierung von Formaldehyd ist seit langem bekannt (vgl. Walker, Formaldehyd, 3. Auflage, New York [1964], S. 198/199). Die Synthese erfolgt im allgemeinen durch Erhitzen von wäßrigen konzentrierten Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren zum Sieden und destillative Entfernung der entstehenden trioxanhaltigen Synthesedämpfe aus dem Reaktor. Meist erfolgt dies mit Hilfe einer über dem Reaktor befindlichen Kolonne. Die anfallende trioxanreiche Fraktion wird anschließend extrahiert und/oder nach anderen bekannten Verfahren weiter aufgearbeitet.

Bei den bekannten Verfahren dieser Art werden höhere Raum-Zeit-Ausbeuten als 175 g Trioxan/kg Formaldehyd pro Stunde nicht erreicht. Auch bei dem Verfahren der belgischen Patentschrift 6 56 705, das als Kombination bekannter Verfahren angesehen werden kann, liegen die Raum-Zeit-Ausbeuten bei nur 58,2 g Trioxan/kg Formaldehyd pro Stunde. Die mittlere Verweilzeit der Formaldehydlösung im Reaktor beträgt hierbei 10 Stunden.

Auch in einer russischen Veröffentlichung (Z. priklad. Chin. 37 [1964], 1620), die sich mit der Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit des Trioxans befaßt, liegen die höchsten angegebenen Raum-Zeit-Ausbeuten bei 175 g Trioxan/kg Formaldehyd pro Stunde.

Es ist weiter aus der DT-AS 11 35 491 und der GB-PS 10 20 812 bekannt, bei der Herstellung von Trioxan aus Formaldehyd an Stelle von Mineralsäuren saure Ionenaustauscher als Katalysatoren zu verwenden. Auch gehört es aus einem in der GB-PS 10 12 372 beschriebenen Verfahren zum Stand der Technik, die bei der Umsetzung von Formaldehyd zu Trioxan anfallenden Synthesedämpfe durch Einführen in den mittleren Teil eines Fraktioniersystems in eine trioxanreiche und eine trioxanarme Fraktion zu trennen. Schließlich sind aus der OE-PS 2 44 963 und der US-PS 32 01 419 noch Verfahren zur Her-

thanol, Methylal) bei den höheren Säurekonzentrationen des beanspruchten Verfahrens nicht erfolgreich gearbeitet werden könne. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß es sich bei entsprechender Verfahrensführung sehr vorteilhaft kontinuierlich unter Rückführung des am Kolonnenfuß anfallenden Formaldehyd-Wasser-Gemisches in den Reaktor durchführen läßt.

Das Synthesegemisch im Reaktor enthält außer des sauren Katalysators im allgemeinen im wesentlichen 30 bis 70 und insbesondere 50 bis 65 Gewichtsprozent Formaldehyd oder Paraformaldehyd, etwa 70 bis 30 und insbesondere 50 bis 35 Gewichtsprozent Wasser und gegebenenfalls übliche Zusätze, z. B. ein Antischaummittel. Das Gemisch wird im Reaktor zusammen mit dem sauren Katalysator bei Normaldruck im Vakuum oder bei Überdruck zum Sieden erhitzt. Als Reaktoren lassen sich hierbei solche üblicher Bauart verwenden, wie Rührkessel; Umlaufverdampfer als Reaktoren haben sich besonders bewährt.

Das Synthesegemisch enthält 2 bis 25 und insbesondere etwa 4 bis 15 Gewichtsprozent an Mineralsäure, insbesondere einer starken Mineralsäure, oder eine entsprechende Menge eines sauren Ionenaustauschers, z. B. Polystyrolsulfonsäuren, die in ihrer Wirkung der angegebenen Menge an Mineralsäure entspricht. Besonders bewährt haben sich Konzentrationen von 5 bis 15 Gewichtsprozent an Mineralsäure. Von den Mineralsäuren werden Schwefelsäure, Perchlorsäure, Tohuolsulfonsäure und Phosphorsäure bevorzugt.

Die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehydlösung im Reaktor beträgt 10 Minuten bis 2 Stunden und insbesondere 10 bis 100 Minuten.

Der aus dem Reaktor entweichende trioxanhaltige Synthesedampf wird — unter Vermeidung eines Rückflusses in den Reaktor — als Dampf oder in kondensierter Form in den mittleren Teil einer Kolonne mit mindestens 5 theoretischen Böden eingeführt. Die Eintrittsstelle in die Kolonne ist so zu wählen, daß ihr Abtriebsteil mindestens 2 theoretische Böden hat und möglichst groß genug ist, um das Trioxan weitgehend zu entfernen, und daß am Boden der Kolonne eine Formaldehydlösung anfällt, die weniger als 2% Trioxan enthält. Zwischen dem Reaktor und der Kolonne können Vorrichtungen eingebaut sein, um gegebenenfalls vorhandenen Schaum zu zerstören.

Die Kolonne, die üblicherweise aus einem Verdampfer, einem Abtriebsteil, einem Verstärkungsteil und eventuell einem Dephlegmator besteht, soll eine Trennwirkung von mindestens 5 theoretischen Böden haben. Die Zahl der Böden richtet sich insbesondere nach dem gewünschten Trennungsgrad in der Kolonne. Für das erfindungsgemäße Verfahren haben sich Kolonnen mit 5 bis 50, insbesondere 10 bis 25, theoretischen Böden bewährt.

In dem unteren Teil der Kolonne fällt ein Formaldehyd-Wasser-Gemisch an, das noch kleine Mengen anderer Substanzen, wie Trioxan oder Ameisensäure, enthalten kann. Üblicherweise soll dabei der Trioxangehalt nicht mehr als 2 und insbesondere nicht mehr als 0,5% betragen.

Im oberen Teil der Kolonne wird ein trioxanreiches Trioxan-Wasser-Formaldehyd-Gemisch abgezogen, das eventuell noch geringe Mengen an Acetalen, Estern, Säuren oder Alkoholen enthält. Im allgemeinen beträgt der Trioxangehalt des Gemisches etwa 40 bis 70%. Destilliert man hierbei am Kopf der Kolonne

mit dem Trioxan so viel Wasser ab, wie dem Reaktor zusammen mit neu zugesetztem Formaldehyd zugeführt wird, so kann das am unteren Ende der Kolonne anfallende Formaldehyd-Wasser-Gemisch in flüssiger oder dampfförmiger Form unmittelbar wieder in den Reaktor zurückgeführt werden. Diese Ausführungsform eignet sich daher besonders für eine kontinuierliche Durchführung des Verfahrens und vermeidet, daß im Reaktor das Synthesegemisch in starkem Maß konzentriert wird und sich unlösliche Stoffe, wie Paraformaldehyd, bilden. Wird in der Kolonne dagegen weniger Wasser abdestilliert als mit dem frisch zugesetzten Formaldehyd in den Reaktor eingebracht wird, so erhält man im unteren Teil der Kolonne ein Formaldehyd-Wasser-Gemisch, das weniger Formaldehyd enthält als das Ausgangsmaterial und daher erst dann in den Reaktor zurückgeführt werden kann, wenn es durch geeignete Maßnahmen aufkonzentriert worden ist.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind Gewichtseinheiten. Die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehydlösungen im Reaktor wurde ermittelt aus dem Verhältnis von der aus dem Reaktor austretenden Destillatmenge zur Menge der Reaktionsmischung im Reaktor.

Beispiel 1

In einen Reaktor werden 80 Teile konzentrierte wäßrige technische Formaldehydlösung (etwa 60%ig) und 5 Teile Schwefelsäure eingegeben. Man erhitzt das Synthesegemisch zum Sieden und leitet die Dämpfe, die aus dem Reaktor entweichen, in den mittleren Teil einer Destillationskolonne, deren Abtrennungs- und Verstärkungsteil jeweils 10 theoretischen Böden entspricht. Gleichzeitig läßt man aus einem Vorratsgefäß konzentrierte wäßrige Formaldehydlösung in dem Maß in den Reaktor laufen, daß sich während der Dauer des Versuchs stets 80 Teile Reaktionsgemisch im Reaktor befinden.

Die Synthesegemischdämpfe werden in der Kolonne in eine trioxanreiche und trioxanarme Fraktion getrennt. Am Kopf der Kolonne fallen innerhalb von 24 Stunden 1460 Teile eines Gemisches aus 36,6% Trioxan, 38,1% Wasser, 23,8% Formaldehyd, 0,9% Methanol und 0,25% niedrigsiedenden Anteilen, wie Methylal, Ameisensäuremethylester, an.

Im Kolonnensumpf erhält man ein Formaldehyd-Wasser-Gemisch mit einem Gehalt von 57,0% Formaldehyd, 41,8% Wasser, 1,6% Trioxan und 0,18% Methanol. Das Formaldehyd-Wasser-Gemisch wird unmittelbar kontinuierlich in den Reaktor zurückgeführt. Die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehydlösung im Reaktor beträgt etwa 80 Minuten, die Raum-Zeit-Ausbeute beträgt 465 g Trioxan/kg Formaldehyd pro Stunde.

Beispiel 2

In einen Umlaufverdampfer von 400 Volumteilen Rauminhalt (Verhältnis Volumteil zu Teil = 1 zu kg) werden 360 Teile 60%ige wäßrige Formaldehydlösung (spezifische Dichte etwa 1,17) und 40 Teile konzentrierte Schwefelsäure gefüllt. In der Stunde werden 1111 Teile wäßriger Lösung abdestilliert, während gleichzeitig 1111 Teile 60%iger wäßriger technischer Formaldehydlösung (Methanolgehalt 1 bis 2%) zulaufen. Das Destillat wird einer Glockenbodenkolonne von 40 theoretischen Böden auf der Höhe des 10. theoretischen Bodens zugeführt. Man erhält am Kopf der

15 43 340 4

6

5

Kolonne 317 Teile eines Gemisches, das 65,5% Trioxan, 9,4% Formaldehyd, 21,1% Wasser, 2,2% Methanol und 1,8% weitere organische Nebenprodukte enthält.

Im Sumpf werden 980 Teile eines Gemisches aus 55% Formaldehyd, 0,1% Trioxan, 0,4% Methanol und 44,5% Wasser abgezogen. Nach Aufkonzentrierung in einem Vakuumverlärpfer auf einen Formaldehydgehalt der Lösung von 60% wird dieser Ablauf dem Reaktor zulauf wieder beigemischt. Die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehydlösung im Reaktor beträgt 25 Minuten, die Raum-Zeit-Ausbeute etwa 820 g Trioxan/kg Formaldehyd pro Stunde.

Beispiel 3

In ein Destillationsgefäß werden unter Rühren 336 Teile einer 60%igen wäßrigen Formaldehydlösung und 64 Teile konzentrierte Schwefelsäure gefüllt. Die Schwefelsäurekonzentration der Reaktionsmischung beträgt also 16%. Während einer Stunde werden 460 Teile eines Gemisches aus dem Reaktionsgefäß abdestilliert, das 16% Trioxan und 38,4% Formaldehyd enthält, während gleichzeitig dem Reaktionsgefäß 460 Teile einer 53- bis 55%igen wäßrigen Formaldehydlösung zulaufen. Neben Formaldehyd und Trioxan sind im Destillat noch 0,3% Methanol, 0,9% Methylformiat und 0,4% Methylal vorhanden. Die Destillatdämpfe werden zur Abtrennung des Trioxans, wie in Beispiel 2 angegeben, einer Glockenbodenkolonne von 40 theoretischen Böden auf der Höhe des 10 Bodens zugeführt. Die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehydlösung im Reaktor beträgt 48 Minuten, die Raum-Zeit-Ausbeute etwa 350 g Trioxan/kg Formaldehyd pro Stunde.

Beispiel 4

In ein Destillationsgefäß werden unter Rühren 340 Teile 60%ige wäßrige Formaldehydlösung und 60 Teile Polystyrolsulfonsäure entsprechend einer Gesamtaustauscherkapazität von 50 g CaO/l (Handelsprodukt Dowex 50 · 4200 – 400 mesh der Dow Chemical Company) gefüllt. Während einer Stunde werden 1000 Teile eines Gemisches, das 17% Trioxan, 41% Formaldehyd und 1% Nebenprodukte enthält, abdestilliert, während gleichzeitig die gleiche Menge einer 60%igen wäßrigen Formaldehydlösung zuläuft. Die Dämpfe werden zur Abtrennung des Trioxans, wie in Beispiel 2 angegeben, in eine Glockenbodenkolonne eingeführt. Die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehydlösung im Reaktor beträgt 40 Minuten, die Raum-Zeit-Ausbeute etwa 710 g Trioxan/kg Formaldehyd pro Stunde.

Beispiele 5 bis 8

In einem Synthesebehälter sind 450 l Gemisch aus 60% Formaldehydlösung und die aus der Tabelle ersichtlichen Mengen an Schwefelsäure enthalten. Bei einer Zulaufmenge von 480 kg/h werden ebenso 480 kg/h Synthesegemisch am Kopf einer Fraktionierkolonne abgenommen. In diese Kolonne werden die Synthesegemischdämpfe etwa in die Mitte eingeführt und in eine trioxanreiche und trioxanarme Fraktion getrennt. Die trioxanarme Fraktion wird zusammen mit zusätzlichem 60%igem Formaldehyd dem Synthesebehälter wieder zugeführt.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Schwefelsäurekonzentration (Gewichtsprozent)	Zusammensetzung der Dämpfe (Gewichtsprozent)*)				Raum-Zeit-Ausbeute g Trioxan kg Formaldehyd · h
	Trioxan	Formaldehyd	Methanol	niedrigsiedende Anteile	
5	39,0	22,3	1,1	0,48	650
10	38,8	22,2	1,0	0,49	646
15	37,9	22,8	1,2	0,53	632
20	36,5	23,5	1,4	0,60	608
Zusammensetzung des Sumpfes (Gewichtsprozent)*)					
	Formaldehyd	Trioxan	Methanol		
5	62,0	0,8	0,1		
10	60,0	1,2	0,1		
15	57,0	0,9	0,1		
20	59,5	1,1	0,1		

*) Rest Wasser